

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 623 640 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94106567.4**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08G 75/20, C08G 75/02,  
C08G 75/18**

22 Anmeldetag: **27.04.94**

30 Priorität: **04.05.93 DE 4314737**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Brüningstrasse 50  
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.11.94 Patentblatt 94/45**

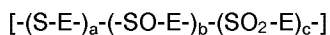
72 Erfinder: **Fleischer, Dietrich, Dr.  
Seitersweg 19  
D-64287 Darmstadt (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL PT**

Erfinder: **Strutz, Heinz, Dr.  
Landrat-Beckmann-Strasse 1  
D-61250 Usingen (DE)**  
Erfinder: **Kulpe, Jürgen, Dr.  
Inselsbergstrasse 9  
D-65929 Frankfurt (DE)**  
Erfinder: **Schleicher, Andreas, Dr.  
Körnerstrasse 6  
D-64683 Einhausen (DE)**

54 **Zweistufige Oxidation von Polyarylsulfiden.**

57 Polyarylenthoether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



in der E unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Biphenylen bedeutet, a und c unabhängig voneinander Werte von 0 bis kleiner 1 darstellen und b Werte von größer Null bis kleiner 1 aufweist, mit der Maßgabe, daß die Summe aus a + b + c gleich 1 ist und mindestens zwei der Indices größer Null sind werden erhalten durch Oxidation von Polyarylsulfiden in zwei Stufen, indem in erster Stufe ein Polymer in fester Form in einem Suspensionsmedium mit Ozon oxidiert wird und das erhaltene Reaktionsprodukt in zweiter Stufe in Essigsäure mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von katalytischen Mengen an konzentrierter Schwefelsäure und/oder unter Zusatz von Gleichgewichtspersäuren umgesetzt wird.

Die Polyarylenthoether eignen sich zur Herstellung von hochtemperatur- und hochchemikalien-resistenten Formteilen.

EP 0 623 640 A1

Die Erfindung betrifft die Oxidation von Polyarylsulfiden in einem zweistufigen Verfahren mit Ozon und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.

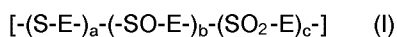
Polyarylsulfide sind seit geraumer Zeit bekannt. Aufgrund ihrer hohen Wärmeformbeständigkeit und guten Chemikalienresistenz werden diese Polymere für hochbeanspruchte Bauteile herangezogen. Bei einigen Anwendungen werden jedoch höhere Materialanforderungen gestellt. Speziell ist häufig eine Anhebung der Glas temperatur der Polymeren wünschenswert. Dies soll erreicht werden durch eine polymeranaloge Oxidation von Polyphenylsulfid zu Polyphenylsulfoxid in Essigsäure mit konzentrierter Salpetersäure während 24 Stunden bei 0 bis + 5 °C (US 3,303,007). Die angeführten Eigenschaftswerte für das gebildete Polymer deuten jedoch darauf hin, daß kein Polymeres mit einem Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis von 1 zu 1 erhalten wurde, da die Werte für die Wärmeformbeständigkeit nicht erhöht waren. Unter "polymeranalog" ist die Umwandlung eines Polymeren in ein anderes zu verstehen. Nachteile des Verfahrens sind erstens die benötigte lange Reaktionszeit, zweitens die Möglichkeit einer elektrophilen Addition und drittens der acide Angriff der starken mineralischen Säure an der Thioetherbindung bei langen Reaktionszeiten (Abbaureaktionen).

Eine Methode zur Oxidation von Polyarylsulfiden, z.B. Polyphenylsulfid (PPS) mit Wasserstoffperoxid in konzentrierter Schwefelsäure zu den entsprechenden Polyarylsulfonen (PPSSO<sub>2</sub>) ist bekannt (GB-A 1 365 486, DE-A 1 938 806). Nachteile des Verfahrens sind auch hier der acide Angriff der starken mineralischen Säure an der Thioetherbindung, ferner die Möglichkeit einer elektrophilen Addition, die Bildung von inhomogenen Produkten und weiterhin die Aggressivität der Schwefelsäure.

Neben der Verwendung von Wasserstoffperoxid in konzentrierter Schwefelsäure bei der Oxidation von Polyarylethioethern wird auch der Einsatz eines Wasserstoffperoxid/Essigsäuregemisches zur Oxidation von sulfongruppenhaltigen aromatischen Polythioethern beschrieben (Gabler et. al. Chimia, 28(1974), 567). Diese Verfahren sind jedoch mit einem sehr hohen Zeitaufwand und hohen Temperaturen verbunden. Zudem werden zur Herstellung nur Polymere mit niedrigen Molekulargewichten eingesetzt.

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Verbindungen auf Basis von Polyarylethioethern herzustellen, die wiederkehrende Einheiten wie Sulfid/Sulfoxid/Sulfoneinheiten sowie Sulfoxid/Sulfoneinheiten aufweisen. Sie wurde gelöst durch ein zweistufiges Oxidationsverfahren von linearen und verzweigten Polyarylethioethern, wobei in erster Stufe Ozon und in zweiter Stufe Wasserstoffperoxid bzw. Gleichgewichtspersäuren als Oxidationsmittel eingesetzt wird.

Die Erfindung bezieht sich daher auf Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



in der E unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Biphenylen bedeutet, a und c unabhängig voneinander Werte von 0 bis kleiner 1 darstellen und b Werte von größer Null bis kleiner 1 aufweist, mit der Maßgabe, daß die Summe aus a + b + c gleich 1 ist und mindestens zwei der Indices größer Null sind.

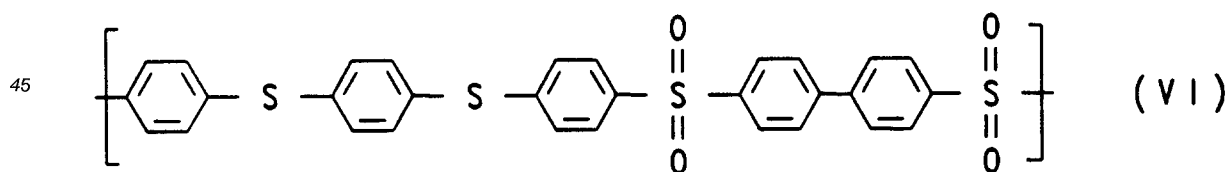
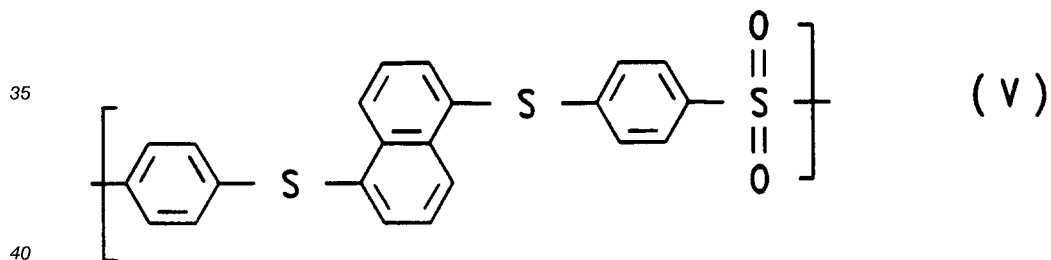
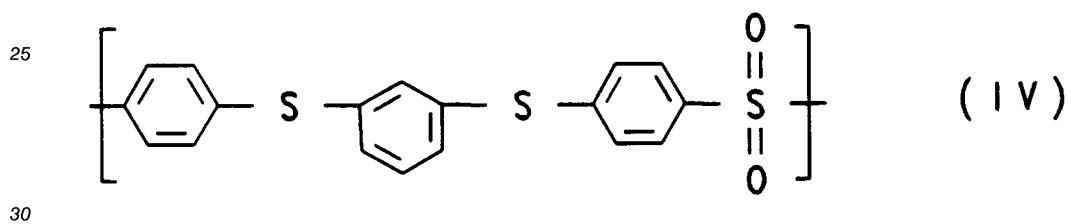
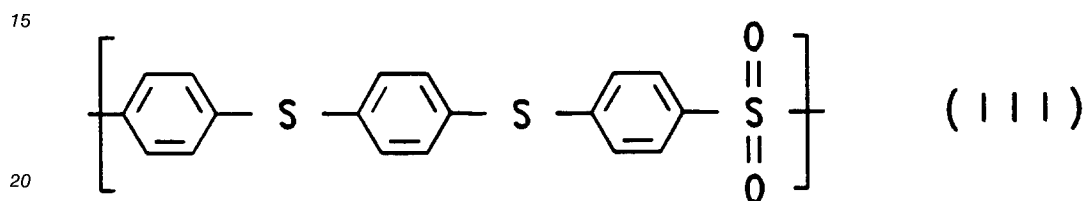
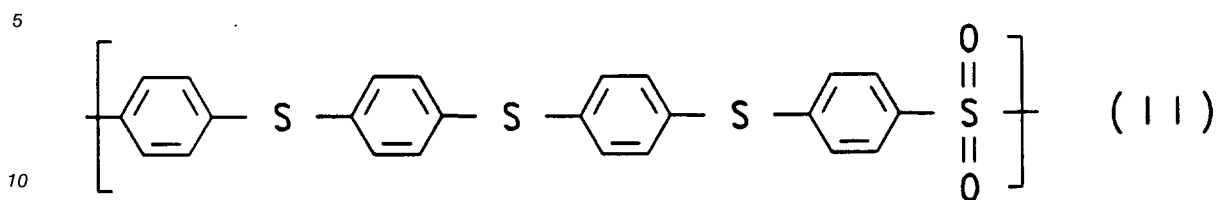
Beansprucht wird auch die Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach dem zweistufigen Oxidationsverfahren, bei dem in erster Stufe ein Polymer in fester Form in einem Suspensionsmedium mit Ozon oxidiert wird und das erhaltene Reaktionsprodukt in zweiter Stufe in Essigsäure mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von katalytischen Mengen an konzentrierter Schwefelsäure und/oder unter Zusatz von Gleichgewichtspersäure umgesetzt wird.

Beansprucht wird ferner die Verwendung der Polyarylenverbindungen gemäß der Erfindung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Form- und Funktionsteilen.

Durch das zweistufige Verfahren gemäß der Erfindung werden die Thioethergruppen der Ausgangsverbindungen teilweise oder vollständig in Sulfoxid und/oder Sulfongruppen überführt. Die divalente Sulfidgruppe der Ausgangsverbindungen bleibt hierdurch entweder teilweise erhalten oder wird vollständig oxidiert. Durch das Verfahren ist es möglich geworden, gezielte Mengenverhältnisse der Gruppierungen Sulfid/Sulfoxid/Sulfon in den neuen Verbindungen zu erhalten. Während in der ersten Stufe der Umsatz der Sulfidgruppe teilweise oder vollständig zur Sulfidoxidgruppe erfolgt, wird in der zweiten Verfahrensstufe durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid oder äquivalenten Verbindungen die Sulfoxidgruppe vorrangig zur Sulfongruppe oxidiert. Der Anteil der Sulfongruppen in der resultierenden Verbindung ist abhängig von der Menge des Oxidationsmittels, das in der zweiten Stufe angewandt wird. Das Verfahren der Oxidation von Polyarylsulfiden mit Ozon und die daraus hergestellten Verbindungen sind in den deutschen Patentanmeldungen P 43 14 736.4, Titel: "Oxidation von Polyarylsulfiden" und P 43 14 735.6 Titel: "Oxidierte Polyarylsulfide" beschrieben, die am 4. Mai 1993 eingereicht worden sind. Das Verfahren zur Oxidation von Thioethergruppen mit Wasserstoffperoxid oder Gleichgewichtspersäuren ist in der deutschen Patentanmeldung P 43 14 738.0, Titel: "Verfahren zur Oxidation von Thioethergruppen enthaltenen Polyarylenverbindungen" beschrieben, die ebenfalls am 4. Mai 1993 eingereicht worden ist. Auf die genannten

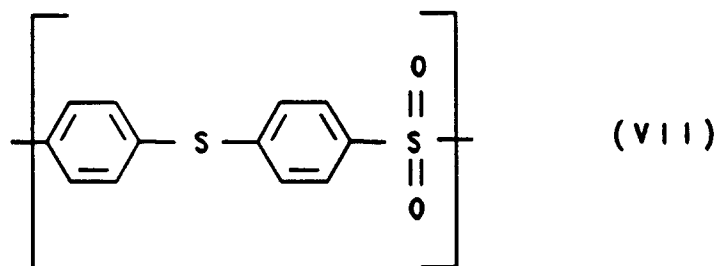
Anmeldungen wird hiermit Bezug genommen.

Verwendbare Ausgangspolymere sind beispielsweise Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln (II) - (VI), deren Synthesen z. B. in Chimia 28 (1974), 567 beschrieben sind:

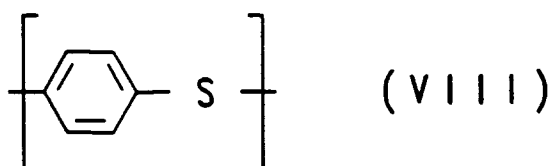


50 sowie Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (VII), die z.B. in US-A-4,016,145 beschrieben sind.

55



10 Bevorzugt als Polyarylethioether ist Polyphenylsulfid (PPS) mit der wiederkehrenden Einheit der Formel (VIII), dessen Herstellungsprozess z. B. in den US-Patenten 3,354,129, 3,919,177, 4,038,262 und 4,282,347 beschrieben ist.



Verbindungen der Formel VIII sind im allgemeinen 1,4-verknüpfte Polyarylensulfide, die bis zu einem Anteil von 30 Mol-% eine 1,2- und/oder 1,3 Verknüpfung am aromatischen Kern aufweisen können.

Für die Erfindung sind im allgemeinen Polyarylethioether geeignet, die ein mittleres Molekulargewicht von 4 000 bis 200 000, vorzugsweise von 10 000 bis 150 000, insbesondere 25 000 bis 100 000, bestimmt durch GPC, aufweisen.

Die Teilchengröße der eingesetzten Polymere liegt im allgemeinen im Bereich von  $5 \times 10^{-6}$  bis  $500 \times 10^{-6}$  m, vorzugsweise  $10 \times 10^{-6}$  bis  $300 \times 10^{-6}$  m und insbesondere  $10 \times 10^{-6}$  bis  $200 \times 10^{-6}$  m.

Die Reaktionstemperaturen bei der Oxidation in erster Stufe mit Ozon liegen im Bereich von  $-10$  bis  $+80$  °C, vorzugsweise von  $0$  bis  $50$  °C. Die erforderliche Reaktionszeit hängt von dem Angebot an Ozon und dem gewählten Reaktortyp ab und beträgt im allgemeinen 1 Minute bis 2 Stunden, vorzugsweise 5 bis 90 Minuten und insbesondere 5 bis 60 Minuten.

Allerdings ist es auch möglich, bei einer Optimierung der Reaktionsbedingungen auf Zeiten unter einer Minute zu kommen.

Die Oxidation in der ersten Stufe wird in einem ozonhaltigen Gasstrom durchgeführt, in dem das Ozon im allgemeinen in einer Konzentration von 0,1 bis 9 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Vol.-%, enthalten ist. Als Trägergas für das Ozon sind Sauerstoff oder Inertgase, wie Stickstoff oder auch Gemische aus diesen geeignet. Ebenfalls kann getrocknete Luft bei der Erzeugung des Ozons eingesetzt werden. Das Ozon wird im allgemeinen durch in der Technik bekannte Methoden, z.B. durch stille elektrische Entladung, erzeugt.

Die Reaktion wird in einem temperierbaren, für Begasungsreaktionen geeigneten Reaktionsgefäß durchgeführt. Dies kann beispielsweise ein begaster Rührkessel oder eine Blasensäule sein.

Als Suspensionsmedien sind alle unter den Reaktionsbedingungen als inert geltende flüssige Verbindungen geeignet, z.B. Wasser, niedere aliphatische Alkohole und Carbonsäuren mit jeweils 1-6, vorzugsweise 1-3 C-Atomen in der Alkylgruppe, die Ester aus den beiden vorgenannten Verbindungsklassen, Kohlenwasserstoffe mit 1-12 C-Atomen, die mit Chlor oder Fluor halogeniert sein können und Gemische aus den genannten Verbindungen. Auch Mineralsäuren sind geeignet, z.B. konzentrierte Schwefelsäure. In protischen Lösungsmitteln oder protische Lösungsmittel enthaltenden Lösungsmittelgemischen kann der Zusatz einer Mineralsäure, z.B. Schwefelsäure, von Vorteil sein.

Beispielsweise wird in Methylenchlorid in kurzer Zeit eine vollständige Oxidation zum Sulfoxid erreicht. Dagegen wird bei Einsatz von niederen aliphatischen Carbonsäuren mit einem Zusatz einer Mineralsäure nur eine teilweise Oxidation erzielt, da die Aufnahmegeschwindigkeit des Ozons bei Erreichen eines Schwefel/Sauerstoffverhältnisses von 1:0,5 deutlich absinkt. Es ist zwar möglich, auch hier eine vollständige Oxidation zu erreichen, jedoch sind dafür unwirtschaftlich lange Reaktionszeiten nötig.

Das Suspensionsmedium löst im allgemeinen keine oder nur sehr geringe Mengen des Polymeren, es fungiert jedoch als Wärme- und Ozonüberträger und hat steuernden Einfluß auf die Selektivität. Die Reaktion kann zwar auch in nicht flüssiger Phase durchgeführt werden, jedoch muß dann für eine lebhaft Durchmischung des Polymerpulvers gesorgt werden, da sonst an der Stelle des Ozoneintrags eine lokale Überhitzung (hot-spot) stattfinden kann, welche sich negativ auf die Oxidationsselektivität auswirkt.

Die durch die Umsetzung mit Ozon gewonnenen Verbindungen werden in einer zweiten Stufe in fester Substanz, beispielsweise in Essigsäure, entweder mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung katalytischer Mengen an konzentrierter Schwefelsäure oder unter Vorlage einer Gleichgewichtspersäure, zu den entsprechenden Verbindungen gemäß der Formel I umgesetzt. Als Essigsäure wird vorzugsweise Eisessig eingesetzt.

Als Gleichgewichtspersäure kann jede in Essigsäure lösliche organische Persäure verwendet werden. Vorzugsweise wird dabei die der Essigsäure zugrundeliegende Persäure, die Peressigsäure, eingesetzt.

Wasserstoffperoxid wird im allgemeinen in Form seiner 30 %igen wäßrigen Lösung eingesetzt. Jedoch können auch höherprozentige Oxidationsmittel dieser Art verwendet werden.

Wird ohne die Vorlage von Gleichgewichtspersäuren gearbeitet, erfolgt eine katalytische Zugabe von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 5 Vol.-% an konzentrierter Schwefelsäure, bezogen auf die Menge der eingesetzten Essigsäure.

Die Reaktion in zweiter Stufe findet unter den angegebenen Bedingungen bei Temperaturen von 40 bis 90 °C, bevorzugt von 45 bis 65 °C, statt. Die zugehörigen Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 12 Stunden, wobei 1 bis 4 Stunden bevorzugt sind. Um mögliche Reste von Peroxidverbindung sicher zu zersetzen, kann der Ansatz am Ende der Reaktion kurzzeitig auf Temperaturen über 90 °C, z.B. bis an den Siedepunkt des Reaktionsgemisches, erhitzt werden.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen Polyarylenverbindungen lassen sich entweder thermoplastisch verarbeiten oder können beispielsweise durch gängige Sinterverfahren weiterverarbeitet werden. Dies ist abhängig von den Schmelzpunkten der erhaltenen Polyarylenverbindungen. Die erste Gruppe kann durch die für Thermoplaste üblichen Verarbeitungsmethoden, z. B. Spritzguß oder Extrusion, in Form- und Funktionsteile übergeführt werden. Die Formmassen können auch bekannte pulverförmige Füllstoffe, wie Kreide, Talk, Ton, Glimmer, und/oder faserförmige Verstärkungsmittel, wie Glas- und Kohlenstoffasern, Whiskers, sowie weitere übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, z.B. Gleitmittel, Trennmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, enthalten. Verwendung finden derartige Teile als hochbeanspruchbare Funktionsbauteile, beispielsweise im Flugzeug- und Automobilbau sowie im chemischen Apparatebau.

Die zweite Gruppe, d.h. die durch Sinterverfahren verarbeitbaren Polymere, findet Verwendung bei Funktionsteilen mit einer hohen Temperatur- und Chemikalienbelastung.

In den Beispielen bedeutet Tg die Glasumwandlungstemperatur, Tm ist der Schmelzpunkt.

## Beispiele

### 1) Polyphenylensulfoxid (PPSO)

In einem Reaktionsgefäß mit Scheibenrührer wurden 54,1 g eines Polyphenylensulfid-(PPS)-Pulvers (MW 40 000) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von  $20 \times 10^{-6}$  m, in 400 ml Methylenchlorid suspendiert. In die Suspension wurde bei Temperaturen von -5 bis -7 °C Ozon-haltiges Gas eingeleitet bis 0,5 Mol Ozon aufgenommen waren (72 Minuten). Die Ozonkonzentration betrug während der Begasung 51 bis 115 Gramm pro Kubikmeter Trägergas. Nach der Reaktion wurde das Polymerpulver abgesaugt und getrocknet. Im Infrarotspektrum konnte nur die ausschließliche Bildung von Sulfoxid-Gruppen beobachtet werden. Tg: 240 °C, Tm:  $\geq 370$  °C (Zersetzung).

Elementaranalyse: C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO				
C 58,04	H 3,25	S 25,82	O 12,89	(ber.)
C 58,3	H 3,5	S 25,45	O 12,75	(gef.)

Das Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis des erhaltenen Polymers betrug 1:1.

### 2. Polyphenylensulfidsulfoxid (PPS/SO)

In einer temperierbaren Blasensäule (5 cm Durchmesser, 120 cm Länge) wurden 216 g eines PPS-Pulvers wie in Beispiel 1 in einer Mischung aus 850 ml Eisessig und 8,5 ml Schwefelsäure suspendiert. Bei 10 bis 20 °C wurde die Suspension über eine Glasfritte mit einem Ozon-haltigen Gasstrom (Strömungsgeschwindigkeit 180-200 l/h) mit einer Konzentration von 50 bis 100 Gramm Ozon pro Kubikmeter Gas begast. Nach 80 Minuten wurde die Reaktion nach Aufnahme von 48 g Ozon abgebrochen, weil sich zu diesem Zeitpunkt ein deutlicher Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit abzeichnete. Anschließend wurde das Polymerpulver abfiltriert, mehrmals mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und dann bei 30 mbar und 50 -

100 °C getrocknet. Im IR-Spektrum sind nur Sulfoxid-Gruppen zu erkennen.  
Das Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis bei dem erhaltenen Polymer betrug 1:0,51.

3. Polyphenylensulfidsulfon (PPS/SO<sub>2</sub>)

5

5,81 g Polyphenylensulfid, hergestellt nach Beispiel 2, wurden in 50 ml Eisessig, welche 0,13 ml konz. Schwefelsäure enthielten, suspendiert. Nach Zugabe von 0,98 g Wasserstoffperoxid (87 Gew.-%ig) bei 25 °C stieg die Temperatur auf 34 °C. Die Suspension wurde dann für 3 1/2 Stunden bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde das Polymerpulver abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 20

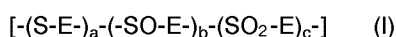
10

mbar und 100 °C getrocknet. Ausbeute: 6,1 g = 98 % d.Th.  
Im IR-Spektrum sind die Schwingungen für die Sulfoxid-Gruppen verschwunden, es ist nur eine starke Schwingung bei 1170 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, die der Sulfon-Gruppe zuzuordnen ist.  
Das Schwefel/Sauerstoff-Verhältnis hat sich von 1:0,51 auf 1:0,97 erhöht.

15

**Patentansprüche**

1. Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



20

in der E unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Biphenylen bedeutet,  
a und c unabhängig voneinander Werte von 0 bis kleiner 1 darstellen und  
b Werte von größer Null bis kleiner 1 aufweist, mit der Maßgabe, daß die Summe aus a + b + c  
gleich 1 ist und mindestens zwei der Indices größer Null sind.

25

2. Verfahren zur Oxidation von Polyarylsulfiden in zwei Stufen, dadurch gekennzeichnet, daß in erster Stufe ein Polymer in fester Form in einem Suspensionsmedium mit Ozon oxidiert wird und das erhaltene Reaktionsprodukt in zweiter Stufe in Essigsäure mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von katalytischen Mengen an konzentrierter Schwefelsäure und/oder unter Zusatz von Gleichgewichtspersäuren umgesetzt wird.

30

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in erster Stufe als Suspensionsmedium Mineralsäure, ein aliphatischer Alkohol, eine aliphatische Carbonsäure mit jeweils 1-6 C-Atomen im Alkylrest, ein Carbonsäureester aus diesen Verbindungen, halogenierte oder nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 1-12 C-Atomen oder eine Mischung aus den genannten Verbindungen eingesetzt wird.

35

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe die Reaktionstemperaturen -10 °C bis +80 °C und die Reaktionszeiten bis zu 2 Stunden betragen.

40

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gleichgewichtspersäure Peressigsäure ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Schwefelsäure in der zweiten Stufe 0,1 bis 10 Volumen-%, bezogen auf die Essigsäure, beträgt.

45

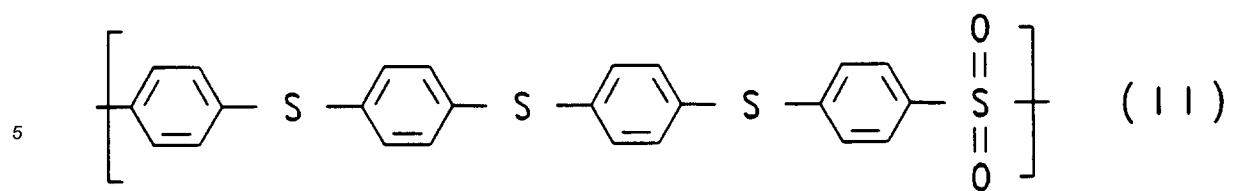
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur in der zweiten Stufe im Bereich von 40 bis 90 °C liegt und die Reaktionszeit 0,5 bis 12 Stunden beträgt.

50

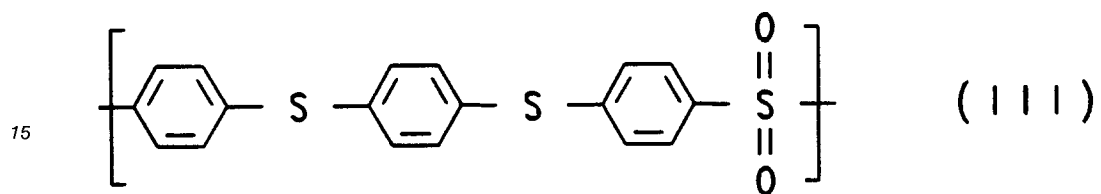
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2, 5, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Essigsäure konzentrierte Essigsäure eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln:

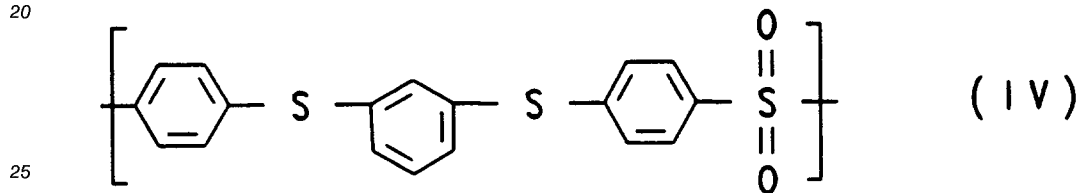
55



10



20



30

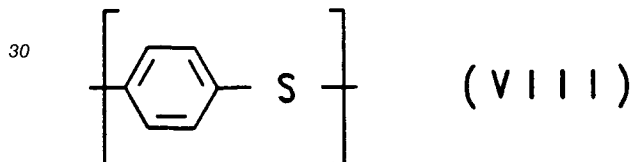
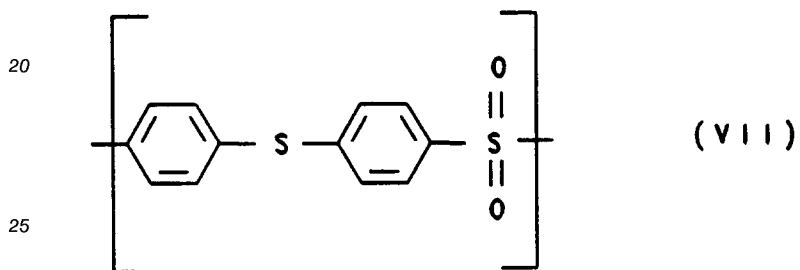
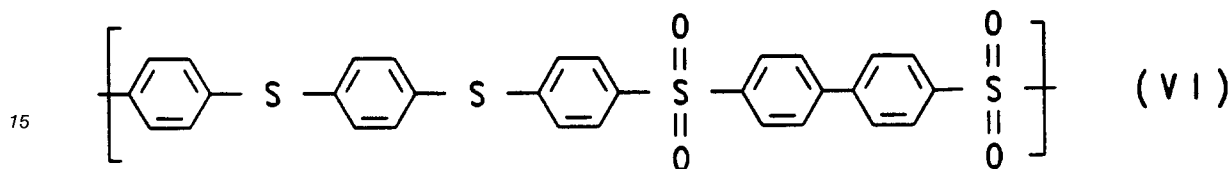
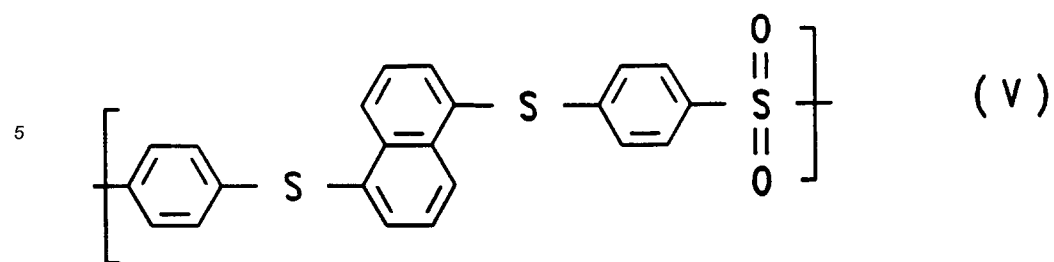
35

40

45

50

55



35 eingesetzt wird.

40 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyphenylthioether mit einem mittleren Molekulargewicht von 4 000 bis 200 000 und einer mittleren Teilchengröße von  $5 \times 10^{-6}$  bis  $500 \times 10^{-6}$  m eingesetzt wird.

11. Verwendung der Polyarylenverbindung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Form- und Funktionsteilen.

45 12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von hochtemperatur- und hochchemikalienresistenten Formteilen.

50

55





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 091 088 (PHILLIPS PETROLEUM COMP.) 12. Oktober 1983 ---		C08G75/20 C08G75/02 C08G75/18
A	US-A-3 326 865 (H.A.SMITH) 20. Juni 1967 ---		
A	US-A-3 303 087 (H.A.SMITH) 7. Februar 1967 ---		
A	DE-A-19 38 806 (INVENTA) 12. Februar 1970 ---		
A	US-A-4 563 509 (Y.F.LIANG) 7. Januar 1986 ---		
A	KOBUNSHI RONBUNSHU (JAPANESE POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY) Bd. 37, Nr. 6 , 1980 , TOKYO JP Seite 448 YOSHIO IMAI ET ALL. 'SYNTHESE OF POLYSUFOXIDES AND POLSULFONES BY SELECTIVE OXIDATION OF ALIPHATIC POLYSULFIDES' ---		
A	US-A-3 948 865 (D.G.BRADY ET ALL.) 6. April 1976 ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 24, 17. Juni 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 134087u, Seite 19 ; * Zusammenfassung * & JP-A-4 823 560 (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH) 14. September 1970 -----		C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. Juni 1994	Stienon, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			